

PC-4542
ISK

国際調査報告で挙げられた文献

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

計31件

特開平11-70328

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int. Cl.⁶
B01J 4/02
H01L 21/304

識別記号
341

F I
B01J 4/02
H01L 21/304

B
C

※ → ノートに、7115で

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全10頁)

(21) 出願番号 特願平9-234721

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 596089517

株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所

東京都文京区本郷4-1-4

(71) 出願人 390033857

株式会社フジキン

大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号

(72) 発明者 三木 正博

東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 福森 久夫

最終頁に続く

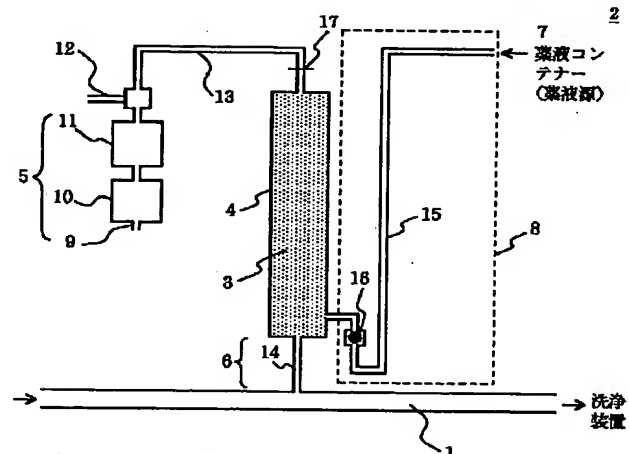
(54) 【発明の名称】 薬液定量注入装置および方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、無発塵で薬液を超純水に注入することができ、また、洗浄ノズルへの薬液の注入間隔を数秒～10数秒の秒単位に制御し、薬液種類の切り替え、超純水洗浄への切り替えなどは1秒程度の短時間で行うことを可能たらしめる薬液定量注入装置を提供する。

【解決手段】 本発明は、被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉洗浄装置に超純水を供給するための超純水流路1に各種類の薬液3を注入するための薬液定量注入装置2であって、該薬液3を保有するための薬液保有部を有する薬液注入系4と、該薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で制御するための「加減圧制御系」5と、前記薬液の圧力の制御に連動して、前記薬液注入系4から超純水流路1への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とが行われるように構成された

【注入制御系】6と、前記薬液の制御に連動して薬液源7から薬液保有部に薬液を補充し得るように構成された【薬液補充系】8と、を有していることを特徴とする。



- | | |
|------------|------------|
| 1 超純水流路 | 9 ガス入口 |
| 2 薬液定量注入装置 | 10 レギュレーター |
| 3 薬液 | 11 圧力センサー |
| 4 薬液注入系 | 12 圧力開放口 |
| 5 加減圧制御系 | 13, 15 配管 |
| 6 注入制御系 | 14 細管 |
| 7 薬液源 | 18 逆止弁 |
| 8 薬液補充系 | 17 液面センサー |

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉洗浄装置に超純水を供給するための超純水流路に各種種類の薬液を定量的かつ瞬間的に注入し高精度で均一組成の洗浄液を洗浄ノズルに供給するための薬液定量注入装置であって、

該薬液を保有するための薬液保有部を有する薬液注入系と、

該薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で制御するための【加減圧制御系】と、

前記薬液の圧力の制御に連動して、前記薬液注入系から超純水流路への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とが行われるように構成された【注入制御系】と、

前記薬液の制御に連動して薬液源から薬液保有部に薬液を補充し得るように構成された【薬液補充系】と、を有していることを特徴とする薬液自動定量注入装置。

【請求項 2】 前記【加減圧制御系】が、ガスレギュレーター、圧力センサーおよび圧力開放弁からなるガス制御系により構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 3】 前記ガス制御系と【薬液注入系】の中間に隔膜室または不活性液体室を備えることを特徴とする請求項 2 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 4】 前記【加減圧制御系】が、弾性動作膜を液圧により変位動作させることによる容積変化機構により、【薬液注入系】を加減圧制御するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 5】 前記加減圧制御系が、弾性チューブと該弾性チューブ外側を回転体で圧迫して送液する方向を正逆反転させながら【薬液注入系】を加減圧制御するものであり、該液体が薬液または不活性液体であることを特徴とする請求項 1 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 6】 前記【注入制御系】は薬液保有部と超純水流路とを直結する細管からなることを特徴とする請求項 1 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 7】 前記細管上に逆止弁が介在せしめてあることを特徴とする請求項 6 に記載の薬液定量注入装置。

【請求項 8】 前記【薬液補充系】は、薬液源と【薬液注入系】とを結ぶ配管と、該配管上に設けられた逆止弁あるいはバルブとからなることを特徴とする請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項記載の薬液定量注入装置。

【請求項 9】 前期薬液供給装置を構成する金属材料のガスあるいは液の接触表面が、フッ化不動態処理されていることを特徴とする請求項 1 に記載の薬液定量供給装置。

【請求項 10】 被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉洗浄装置に超純水を供給するための超純水流路に各種種類の薬液を定量的かつ瞬間的に注入し高精度で均一組成の洗浄液を洗浄ノズルに供給する薬液定量注入方法で

あって、

薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で制御し、前記薬液の圧力の制御に連動して、薬液注入系から超純水流路への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とを行い、

前記薬液の制御に連動して薬液源から薬液保有部に薬液を補充することを特徴とする薬液自動定量注入方法。

【請求項 11】 請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項記載の薬液定量注入装置を用い、

10 該薬液を保有するための薬液保有部を有する薬液注入系の該薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で【加減圧制御系】で制御し、

前記薬液の圧力の制御に連動して、前記薬液注入系から超純水流路への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とを【注入制御系】で行い、前記薬液の制御に連動して薬液源から薬液保有部に薬液を【薬液補充系】により補充しすることを特徴とする薬液自動定量注入方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、薬液定量注入装置に係る。より詳細には、例えば半導体デバイス製造工程において用いる枚葉式ウエハ洗浄装置に供給する超純水に無発塵で薬液を注入することが可能な薬液定量注入装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体デバイスの高集積化にともない洗浄工程数はますます増加の一途をたどり、洗浄の清浄度もますます完全性をもとめられている。したがって、洗浄装置に洗浄液を清浄に供給する技術に対する要求はますます厳しくなっている。

【0003】 現在、薬液は調合・希釈・輸送のプロセスで汚染を受けており、これを防止する技術的対策は容易ではない。

【0004】 本発明は、ウエハクリーン化の要であるクリーン薬液供給装置を開発し、洗浄装置の効果を高めて半導体デバイスの高性能化に寄与せんとするものである。

【0005】 ますますクリーン度が要求されるサブクォーターミクロン時代に対処するには、先ずウエハ洗浄装置の革新が必要である。大口径のウエハを完全かつ均一に洗浄するにはプロセスチャンバー直結型枚葉洗浄方式が必至である。ここに、プロセスチャンバー直結型枚葉洗浄装置への薬液供給系の新しい課題が発生する。

【0006】 従来の薬液供給技術は、「大量調製方式」である。すなわち、薬液は受け入れ槽から希釈調合槽にポンプ輸送され、所要の組成・濃度に調製され、供給槽から長距離配管によってポンプ輸送され、ウェットステーションの貯槽にポンプ輸送され、さらにポンプとフィルターを経て洗浄槽に供給される。

【0007】この方式では、貯槽・配管・継ぎ手・バルブ・ポンプ・フローメーター・フローレギュレーター等のすべての構成部品からの粒子汚染の防止は容易でなく、いまま解決されていない懸案課題である。

【0008】近年、枚葉式洗浄装置への薬液供給装置として、純水ラインに直接薬液を供給する方式が採用されはじめている。しかし、その供給装置は、切り替えバルブと混合ゾーンから構成されている。この機構では、枚葉洗浄の高スループットに対応できない。枚葉式洗浄の高スループットを達成するためには超純水ラインに供給した薬液が瞬間的に超純水と混合される必要がある。しかるに、切り替えバルブ方式では、薬液を純水ラインに供給しても薬液と純水との混合や切り替えに時間がかかってしまうからである。また、バルブからの粒子発生のために完全清浄ウエハ表面処理ができない。

【0009】薬液注入機構に細管を採用する新技術が、特願平8-21557号として提出されている。この技術により、前者の問題である薬液と純水の瞬間混合の問題は解決された。しかし、細管を単に薬液と純水の接点として機能させる以外に、システム機能素子として作動させることについては、この時点では未開発であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】第一の課題は、従来のウェットステーション用の薬液供給技術である「大量調製方式」から脱皮し、プロセスチャンバー直結型枚葉式ウエハ洗浄装置の時代に移行するため、薬液供給装置をコンパクトな「直接注入方式」に革新することである。すなわち、ウエハ洗浄装置等の超純水流路に薬液原液を直接注入する方式の開発である。

【0011】第二の課題は、薬液注入系の「完全清浄性」である。注入系はウエハ表面と直結している。無発塵の薬液注入装置の開発が必須課題である。

【0012】第三の課題は、枚葉式ウエハ洗浄のスループットに対応する「瞬間応答型」に革新することである。枚葉式ウエハ洗浄では、洗浄シーケンスは数秒～10数秒の秒単位の間隔である。また薬液種類の切り替え、超純水洗浄への切り替えなどは1秒程度の短時間であることが要求される。

【0013】本発明は、ウエハ洗浄装置等の超純水流路に薬液原液を直接注入することができ、薬液供給装置のコンパクト化を図ることができる薬液定量注入装置を提供することを目的とする。

【0014】本発明は、無発塵で薬液を超純水に注入することができる薬液定量注入装置を提供することを目的とする。

【0015】本発明は、洗浄ノズルへの薬液の注入間隔を数秒～10数秒の秒単位に制御し、薬液種類の切り替え、超純水洗浄への切り替えなどは1秒程度の短時間で行うことを可能たらしめる薬液定量注入装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の薬液定量注入装置は、被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉洗浄装置に超純水を供給するための超純水流路に各種類の薬液を注入するための薬液定量注入装置であって、該薬液を保有するための薬液保有部を有する薬液注入系と、該薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で制御するための【加減圧制御系】と、前記薬液の圧力の制御に連動して、前記薬液注入系から超純水流路への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とが行われるように構成された【注入制御系】と、前記薬液の制御に連動して薬液源から薬液保有部に薬液を補充し得るように構成された【薬液補充系】と、を有していることを特徴とする。本発明の薬液定量注入方法は、被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉洗浄装置に超純水を供給するための超純水流路に各種類の薬液を定量的かつ瞬間的に注入し高精度で均一組成の洗浄液を洗浄ノズルに供給する薬液定量注入方法であって、薬液保有部の薬液の圧力を一定間隔で制御し、前記薬液の圧力の制御に連動して、薬液注入系から超純水流路への薬液の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とを行い、前記薬液の制御に連動して薬液源から薬液保有部に薬液を補充することを特徴とする。

【0017】本発明においては、第一に、超純水流路に、薬液を一定速度および一定間隔で注入する目的で、【加減圧制御系】とそれに連動する【薬液注入系】と、薬液注入と同時に超純水と薬液を瞬間混合させる注入機構と注入断続機構を兼ねた【注入制御系】と、薬液補充を行う【薬液補充系】の4つの系を構成することにある。この4つの系の圧力バランスにより、薬液の定量注入を制御することが出来る。

【0018】本発明では、第二に、超純水流路への薬液の注入のオン・オフおよび薬液保有部への薬液の補充のオン・オフを行うに際しては全て圧力のバランスにより行っているためバルブなどの発塵源は一切使用していない。

【0019】すなわち、無発塵の【加減圧制御系】により薬液を圧力移動させ、無発塵の薬液の注入制御系により超純水流路に注入する。具体的には、【加減圧制御系】に摺動部を持たないこと、摺動部が存在するときは【薬液注入系】との間を遮断する間接圧力伝達型とするか、または摺動部汚染の排除機構を持つこと、および摺動部を持つ切り替えバルブを用いていないことである。

【0020】そのため、発塵を伴うことなく薬液を超純水流路に注入することができ、粒子などの汚染源を含まない洗浄液を洗浄ノズルあるいは洗浄槽に供給することが可能となり、ひいては、高 cleanliness の洗浄を達成することができる。

【0021】本発明においては第三に、薬液の圧力の制御に連動して、薬液注入系から超純水流路への薬液の継

統的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とが行われるように構成された【注入制御系】を用いることを大きな特徴とする。

【0022】かかる注入制御系としては、細管を用いることが好ましい。

【0023】薬液を超純水流路に注入する手段として、バルブを介してポンプにより薬液保有部から配管を介して薬液を超純水流路に供給する場合には、バルブのデッ

$$\text{薬液注入速度: } V/t = (\pi r^4 \cdot P \cdot G) / (8 \eta \cdot L) \quad (1)$$

$$\text{薬液成分拡散量: } k \cdot c \cdot \pi r^2 / L < 1 \times 10^{-7} \text{ g/sec} \quad (2)$$

ここで、

V/t : 単位時間当たりの薬液注入量 (cm^3/sec)、

r : 細管の半径 (cm)、

L : 細管の長さ (cm)、

η : 液体粘度 ($\text{g}/(\text{cm sec})$)、

P : 注入圧 (g/cm^2)、

G : 重力の加速度 (cm/sec^2)、

k : 拡散定数 (cm^2/sec)、

c : 洗浄液成分濃度 (g/cm^3)

【0026】細管による効果(1)は、瞬間応答性である。従来方式の切り替えバルブ構造および継ぎ手からなる注入機構では、注入およびその断続の秒単位時間の瞬間応答性は不可能である。これに対し、超純水流路に直結する細管による切り替えは、一切デッドスペースを持たないため、タイムラグが全くない。

【0027】細管による効果(2)は、瞬間混合性である。細管から超純水流路への薬液噴出速度は大きく、管内瞬間混合効果に寄与する。すなわち、混合プロセスを持つ必要なく各種薬液の均一混合が達成できる。

ドスペースによる液を供給する場合の洗浄液濃度の応答の遅れがある。また、バルブの開閉によるパーティクルの発生がある

【0024】しかるに、バルブを用いずに細管を介して薬液保有部と超純水流路とを細管を用いて接続するのが、以上の問題を解決するのに非常に有効である。

【0025】ここで、細管の形状は以下の条件を満足するよう構成にするのが好ましい。

【0028】細管による効果(3)は、微量逆流である。注入停止時、細管による薬液遮断は次のように行われる。薬液注入系内圧と超純水流路の水圧との差圧により、超純水は該細管へ微量逆流する。逆流量は差圧に比例し制御可能であり、逆流による薬液希釈度は許容範囲に維持できる。この逆流により薬液注入系と超純水流路は完全に遮断される。

【0029】その結果、洗浄ノズルへ薬液を一定速度で注入することができ、また、異なる薬液の薬液注入系を複数設けておけば薬液種類の一定間隔切り替えが可能となり、さらに、超純水の供給と洗浄液(薬液を含んだ超純水)の供給との間の切り替えなどは1秒以内の短時間で行うことが可能となる。

【0030】なお、本発明において、超純水としては、例えば次の表1に示す仕様を有するものが好適に用いられる。

【0031】

【表1】

電気抵抗率	18. 2MΩ・cm 以上
全有機炭素	1 μgC/リットル 以下
微粒子数	1 ケ/ml 以下 (粒径 0. 05μm以上)
生菌数	1 ケ/リットル 以下
溶存酸素	5 μgO/リットル 以下
シリカ	0. 1 μgSiO ₂ /リットル 以下
ナトリウム	0. 001 μgNa/リットル 以下
鉄	0. 001 μgFe/リットル 以下

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の詳細を発明の実施の形態例に基づいて以下に説明する。

【0033】以下の全実施の形態例を通じて、本薬液供

給系で薬液を注入したときの洗浄液中粒子レベルは、薬液注入点以前の超純水中粒子レベルと完全に同一であった。

【0034】(形態例1)図1に実施の形態例1に係る

薬液定量注入装置を示す。

【0035】本例では、被洗浄物の表面の洗浄を枚葉的に行う枚葉式洗浄装置（図示せず）に超純水を供給するための超純水流路 1 に各種類の薬液 3 を注入するための薬液定量注入装置 2 であって、

【0036】薬液 3 を保有するための薬液保有部を有する薬液注入系 4 と、薬液保有部の薬液 3 の圧力を一定間隔で制御するための【加減圧制御系】 5 と、薬液 3 の圧力の制御に連動して、薬液注入系 4 から超純水流路 1 への薬液 3 の継続的な注入および瞬間的な混合動作と、注入停止動作とが行われるように構成された【注入制御系】 6 と、薬液 3 の制御に連動して薬液源 7 から薬液保有部に薬液を補充し得るように構成された【薬液補充系】 8 と、を有している。

【0037】以下に本形態例をより詳細に説明する。

【0038】本例では、加圧制御系 5 は、ガス入口 9、レギュレータ 10、圧力センサー 11 とそれに接続されるガス開放口 12 とから構成されている。

【0039】レギュレータ 10 としては、ガス圧力を一定の設定値に保持する機能を有するものを用いればよい。

【0040】また、圧力センサー 11 としては、例えば、半導体圧力センサーを用いればよい。

【0041】なお、配管 13 の薬液保有部 4 への接続部は、薬液保有部 4 の図面上の上部とすることが好ましい。また、配管 13 の内径 1 ～ 3 mm とすることが圧力の迅速レスポンスの為に好ましい。

【0042】一方、加圧制御系 5 と配管 13 により接続されて薬液注入系がある。本例では薬液注入系 4 は薬液保有部から構成されている。

【0043】薬液保有部は、用いる薬液に対して耐性を有し金属成分および粒子汚染を与えない材料で構成する容器であればよい。高純度のセラミックス、カーボン、フッ素樹脂、不動態表面処理金属などが用いられ、フッ化水素酸以外の薬液については石英も用い得る。

【0044】容器の大きさには特に限定されないが、例えば、長さ、50 ～ 300 mm、径 10 ～ 30 mm とすればよい。かかる寸法の場合、加圧制御系による圧力の制御に対する応答性が良好である。

【0045】本例では、薬液注入系 4 と超純水流路とは細管により接続されている。すなわち、注入制御系として細管 14 が用いられている。

【0046】本例では、【注入制御系】が超純水流路に直結する細管であり、薬液注入時においては【加減圧制御系】による薬液注入系内圧と、該細管の水流抵抗と、超純水流路の水圧のバランスによる注入速度制御作用、および薬液の細管から超純水流路への噴出効果による瞬間混合作用を、また薬液注入停止時においては該細管による瞬間停止作用を、さらに薬液補充時には薬液補充圧力と超純水流路の水圧との差圧による超純水の該

細管への微量逆流効果による薬液遮断作用をもって、薬液注入が制御される。

【0047】細管については、前記（1）式の薬液注入速度の関係式をもちいてその寸法を選定することができる。例えば、注入速度 V/t が 1.0 ml/秒 のとき、注入圧力 P を 5.3 kg/cm^2 で制御する場合は

（1）式の $[r'/L]$ の値を満足する任意の細管半径 r 、長さ L を用いてよく、一例として細管直径 $2r = 0.25 \text{ mm}$ 、長さ $L = 50 \text{ mm}$ が用いられる。注入圧力 P を低く 0.25 kg/cm^2 で制御する場合は同じく（1）式の $[r'/L]$ の値を満足する値として細管直径 $2r = 0.50 \text{ mm}$ 、長さ $L = 40 \text{ mm}$ が用いられる。細管の材料としては、高純度のセラミックス、カーボン、フッ素樹脂、不動態表面処理金属、石英などが用いられ、その内表面は可及的平滑であることが好ましい。

【0048】細管から噴出する薬液の線速度は、薬液 1.0 ml/秒 の注入速度において、細管直径 0.25 mm または 0.50 mm の時に 20 m/秒 または 5 m/秒 である。一方、6 リットル/分の超純水供給を内径 10 mm の配管で行うときの水の線速度は約 1 m/秒 （約 80 ml/秒 ）である。細管からの大きい噴出速度は瞬間混合効果を発揮する。

【0049】この効果を確認するため、超純水配管出口に Y 型分岐を設けその分岐角度を変化させながら流路を二分割し希釈濃度を分析したが、分割液間の濃度差は測定精度以内で検出不可能であり、この注入手段によれば混合のための装置は不必要であることが明らかになった。

【0050】薬液注入系には、薬液補充系 8 が接続されている。その接続は、配管 15 により行われている。配管 15 上には逆止弁 16 が設けられている。

【0051】次に本薬液定量注入装置の操作手順を説明する。

【0052】枚葉洗浄装置を用いウエハを 60 秒間隔で連続的に洗浄する場合について、薬液 A の注入は 1.0 ml/秒 の速度で 20 秒間であり、残る 40 秒間に薬液補充を行うシーケンスについて述べる。細管は直径 0.25 mm 、長さ 50 mm 、注入する超純水流路の水圧は、 0.20 kg/cm^2 である。このときの、注入系の圧力バランスを表 2 に示した。すなわち、加減圧制御系の圧力レギュレータ 10 および圧力センサー 11 は 5.5 kg/cm^2 加圧条件に設定され、薬液注入系を 20 秒間加圧し、残る 40 秒間はガス開放口 12 を開いて圧開放するシーケンスプログラムで作動させる。20 秒間に、薬液保持部内の薬液 A 20 ml が細管を通じて超純水流路に加圧注入される。

【0053】20 秒後、加減圧制御系一次側のガス入口 9 の閉と二次側の圧力開放口 12 の開により、薬液注入系が圧開放され、それに連結する薬液補充系 8 の逆止弁

16が開放され、加圧下に保持されているコンテナから配管15を経て薬液Aが薬液保持部に流入する。コンテナの保持圧力は 0.10 kg/cm^2 の程度が好ましく、また配管15は、薬液A 20 ml が 40 秒よりやや短い時間で流入するような内径と長さに調節する。液面位置が、薬液保持部上部配管13に設置された液面センサー17に達したとき、センサー信号によりコンテナの加圧を開放する。

【0054】表2に示すように、この薬液補充時間内に

薬液注入時および薬液補給時の全系圧バランス

流量		加減圧 制御系 kg/cm^2	薬液 注入系 kg/cm^2	細管 抵抗 kg/cm^2	超純水 流路 kg/cm^2	薬液 補充系 kg/cm^2
薬液 注入時	薬液 $20\text{ ml}/20\text{ 秒}$	5.50	5.50	5.30	0.20	逆止弁 閉鎖
薬液 補給時	薬液 $20\text{ ml}/40\text{ 秒}$	圧開放	圧開放	0.20	0.20	0.10

【0056】次に、複数の薬液の同時注入構成例を説明する。図1の構成図の配管13に薬液種類数の分岐を設け、種類数の薬液注入系・注入制御系・薬液補給系を接続し、各注入制御系の細管を一つの超純水流路に接続する。各薬液注入時間は同一とするが、注入速度が異なるから、共通の注入圧力において、それぞれの薬液の注入速度に対応する細管を選定すべきは言うまでもない。

【0057】また、薬液補給形態の応用例を説明する。これは、図1に示した薬液補給系の逆止弁16に換えて

30

バルブを用いる例である。構成材料および開閉機構を改良した無発塵バルブを用い、その開閉制御を液面センサー信号によりおこなうことにより、前記と同様に薬液補給が実施できる。これによって、コンテナの圧力を定常値に保持する方式が実施できる。

【0058】(形態例2)本例では、図2に示すように、[加減圧制御系]5と[薬液注入系]の間に[隔膜室]21を備え、その他の系は実施態様例1と同一である薬液定量注入装置を構成した。

【0059】隔膜室21内はベローズ状の隔膜22により2室に分離され、一室(薬液側室)は薬液保有部と連通し、薬液3'が保有されている。他の一室(ガス側室)は圧力センサー11側と連通している。

【0060】圧力センサー11側からガスが隔膜室21のガス室側に導入されるとベローズ状の隔膜22が上昇する。その結果、薬液側室内の薬液3'は配管13を介して薬液保有部4に流れ、薬液保有部4内の薬液3を加圧状態にし、薬液3は細管14を介して超純水流路1内に注入される。

【0061】ガスの導入を停止し、圧力開放口12を開

くとベローズ状の隔膜22は下降し、薬液側室から薬液保有部4への薬液3'の流入が止まり、薬液保有部4内の薬液の加圧状態が開放され、薬液3の超純水流路1への注入も停止する。

【0062】本例では、ガスと薬液3、3'とは隔膜22により完全隔離されているためガスの薬液3への混入がなく、ガスを含有しない洗浄液(薬液と超純水との混合液)を洗浄装置に供給することができる。

【0063】この系で、フッ化水素酸($\text{HF } 50\%$ 濃度)の定量注入を行った。隔膜により[加減圧制御系]内へのフッ化水素ガスの拡散を遮断することにより、フッ化水素酸注入を長期間連続しても、[加減圧制御系]の腐蝕はなく連続駆動できた。なお、[隔膜室]に液抜き口を設置し、隔膜の作動で発生する粒子が薬液注入系に及ばないようにフッ化水素酸を数 $\text{ml}/\text{分}$ の流量で排出した。

【0064】(形態例3)本形態例では、図3に示すように、ガス制御系の隔膜室に換えて、不活性液体室24を用いる他は、形態例2と同一である薬液定量供給装置を構成した。

【0065】ガス制御系と不活性液体室24を接続し、薬液に全く混合性・反応性をもたない液体パーフルオロ化合物25を充填し、配管26によって薬液供給系と接続する。この液体の密度が薬液より大きいので、薬液供給系と注入制御系ならびに薬液補給系の接続位置を、図2とは上下逆転させている。

【0066】液体パーフルオロ化合物として例えば商品名フロリナート、3M社製が使用できる。

【0067】ガス制御系による加圧により液体パーフル

50

オロ化合物 2 5 は注入制御系 4 に流入し、その液面上の薬液を細管から超純水流路に注入する。ガス制御系圧力開放による薬液補給時は、薬液コンテナの加圧により薬液が薬液保有部に流入するのに合わせて液体パフルオロ化合物 2 5 は不活性液体室 2 4 に戻り、液面センサー 1 7 の位置に達した信号によりコンテナ加圧を開放する。

【0 0 6 8】このようにして、隔膜室構成と全く同様の薬液定量供給が実施できる。

【0 0 6 9】（形態例 4）形態例 4 では、図 4 に示すように、ベローズポンプ 3 1 からなる【加減圧制御系】を用いている。

【0 0 7 0】ベローズポンプ 3 1 は、ベローズ 3 2 をピストンロッド 3 3 の往復動作により伸縮せしめ、形態例 2 の場合と同様に薬液 3' を配管 1 3 を介して薬液保有部に導入し、薬液保有部の薬液を加圧せんとするものである。

【0 0 7 1】その他の系は形態例 1 と同一である。

【0 0 7 2】この装置は次なる特性を有している。

【0 0 7 3】薬液注入時はベローズポンプ 3 1 から薬液注入系に、薬液を 1. 0 m l / 秒の速度で吐出する。薬液補充時はベローズポンプ 3 1 から薬液注入系に、薬液を 1. 0 m l / 秒の速度で吸引する。

【0 0 7 4】なお、ベローズポンプ 3 1 に液抜き口 3 4 を設置することが好ましく、かかる液抜き口 3 4 により、ベローズの作動で発生する粒子が薬液注入系に及ばないように薬液を数 m l / 分の流量で排出した。

【0 0 7 5】（形態例 5）形態例 5 では図 5 に示すように、チューブポンプからなる【加減圧制御系】を用いその他の系は形態例 1 と同一である薬液定量供給装置を構成した。まず、チューブポンプの構成と作用を説明する。チューブポンプ 4 1 は、チューブ 4 2 と回転体 4 3 で構成され、回転体 4 3 により弾性チューブ 4 2 の圧迫変形部を移動させながらチューブの一方から液を引き込み他方に押し出す作用で送液する原理のポンプであり汎用されている。本発明では、このチューブポンプの送液原理を「正逆反転を反復する特殊条件」で用いることを特徴とする。

【0 0 7 6】ウエハを 6 0 秒間隔で連続的に洗浄する場合について、薬液 A の注入は 1. 0 m l / 秒の速度で 2 0 秒間であり、残る 4 0 秒間に薬液補充を行うシーケンスにおいて、このチューブポンプの正逆反転動作による加減圧制御を説明する。チューブの一端を薬液注入系に接続し、他端は薬液の開放受器 4 4 に接続する。その他の注入制御系および薬液補充系の構成は、図 1 ~ 図 2 と同様である。

【0 0 7 7】チューブポンプは、6 0 秒間隔で 2 0 秒間の正回転と、同じく 2 0 秒間の逆回転のプログラムで駆動する。正回転により薬液 A の 2 0 m l が 2 0 秒間薬液注入系から超純水流路に注入され、逆回転により薬液 A

の 2 0 m l が 2 0 秒間で薬液補給系の逆止弁 1 6 を開いて薬液注入系に流入する。

【0 0 7 8】薬液補給系コンテナの圧力は、超純水圧力よりやや低い圧力に一定に保持すればよい。この正逆反転プログラム駆動において、時間差シーケンスが重要である。例えば、正回転 2 0. 0 秒間、逆回転 2 0. 5 秒間と 0. 5 秒の時間差を持たせる。そのとき、チューブポンプから受器 4 4 の側に薬液 A 0. 5 m l / 6 0 秒が排出され、これによりチューブ内を往復する薬液は約 4 0 分毎に一回更新される。チューブの圧迫による発塵は僅かであって、この程度の時間差で注入する薬液 A の粒子レベル増加は全く認められなかった。時間差シーケンスは、清浄注入の目的に対する有効かつ確実な手段である。

【0 0 7 9】（形態例 6）形態例 6 では、図 6 に示すように、チューブポンプ 4 1 からなる【加減圧制御系】を用いその他の系は形態例 1 と同一である薬液定量注入装置を構成した。

【0 0 8 0】本例ではチューブポンプ 4 1 内には、パフルオロ化合物溶液 2 5 を充填してある。パフルオロ化合物溶液は、完全非反応性で水溶液とは混合しないため薬液と境界層を形成する。それにより、チューブポンプ駆動による粒子発生の影響はなく、薬液注入系の清浄性は完全に保持された。なお、パフルオロ化合物 2 5 に替えて、さらに密度の大きい水溶液をチューブポンプ 4 1 の充填液に用い、薬液との境界層にパフルオロ化合物層と存在せしめる三層構成を用いてもよい。

【0 0 8 1】（形態例 7）形態例 7 では、図 7 に示すように、細管 1 4 および逆止弁 6 1 との組み合わせからなる【注入制御系】を持つ薬液定量注入装置を構成した。この組み合わせにより次の 2 つの作用を兼備することができる。

【0 0 8 2】①薬液注入時における細管 1 4 の噴出作用による薬液 3 と超純水流路 1 中の超純水との瞬間混合作用と、②薬液補給時における超純水圧による逆止弁 6 1 の閉鎖による薬液注入停止作用である。

【0 0 8 3】細管 1 4 は内径 0. 5 0 m m、長さ 4 0 m m のものを用いた場合この細管 4 1 の細管抵抗は、水溶液が 1. 0 0 m l / 秒の流速で通過する時 0. 2 5 k g / c m³ であった。薬液 3 の超純水流路 1 への注入停止は逆止弁 6 1 が作用するので、細管抵抗を低く設定することが出来る。

【0 0 8 4】（実施例 8）枚葉洗浄装置に小容積の直接注入装置を接続し各種の洗浄組成によるウエハ洗浄を実施した。

【0 0 8 5】すなわち、一つの超純水流路に、図 1 ~ 6 に示した薬液定量注入装置のいずれかを薬液の種類数接続し、それぞれの薬液の注入量を制御して洗浄液組成の調合を行う方式により、必要に応じて洗浄処方を任意に変更することが出来た。薬液をあらかじめ大量調製して

供給することなく、常に清浄な薬液を直接注入して使用することが出来た。

【0086】薬液供給装置に用いる種々の構成材料として、金属材料が使用できることの意義は極めて大きい。金属材料は、強度と精密加工性において他の材料とは格段の有用性を持つ。しかし、極限まで清浄性が必要とされる薬液供給系においては、薬液および薬液から発生するガス成分による化学作用から完全に不動態化されていなければならない。現在フッ化不動態処理技術の進歩により、ステンレススチール・アルミニウム合金・ニッケルなどの表面に、フッ化鉄・フッ化アルミニウム・フッ化アルミニウム-マグネシウム・フッ化ニッケルなどの緻密な膜を形成し、腐蝕性気体・液体に対し完全バリエーを形成することが出来る。

【0087】本発明においては、このフッ化不動態処理表面を持つ金属材料を採用して、発明の効果を高めている。例えば、【加減圧制御系】のガス供給系材料の接ガス表面をフッ化不動態処理アルミニウム合金あるいはフッ化不動態処理ステンレススチールを用いた。この【加減圧制御系】により、フッ化水素酸溶液注入の制御をおこう時、HF 50%のHF蒸気圧は数 Torr でありガス系は強度の腐蝕雰囲気となるが長期連続稼動に支障なく、また注入したフッ化水素酸溶液に金属汚染は ppt レベルで観測されない。

【0088】また、内径 0.5 mm のアルミニウム合金細管を作製し、その表面に無電解ニッケルメッキによりニッケル層を形成させ、さらにニッケル層表面に約 1000 のフッ化ニッケル膜を形成させた。ニッケル層の膜厚を μm 桁で調節することにより、細管内径を 0.2 - 0.5 mm にわたって任意に調節した。フッ化ニッケル膜は、苛性ソーダのような強アルカリ溶液を除くあらゆる薬液に完全に耐蝕性であり、注入した薬液にニッケル汚染は ppt レベルで観測されない。

【0089】さらに、薬液注入系および薬液補充系にもちいる逆止弁を、ステンレススチールボールおよびステンレススチール弁座で作製し、表面を鏡面研磨したのち約 500 のフッ化鉄層を形成させて用いた。ステンレススチールの精密加工精度とフッ化鉄層の強度およびフッ化不動態処理の耐蝕効果により、シール効果の完全性と無汚染性は充分であった。特に、ステンレススチール製配管および継ぎ手をフッ化不動態処理して用いるとき顕著な効果は、薬液供給装置サイズ縮小化とリークの安全性に現れた。従来の樹脂配管・樹脂継ぎ手は強度上体積が不可欠であり、なお完全無リークにできない。

【0090】

【発明の効果】本発明によれば次の諸々の効果が達成される。

【0091】超純水流路に直接薬液を注入でき、薬液供給装置のコンパクト化を図ることができる。

【0092】無発塵で薬液を超純水に注入することがで

きる。

【0093】洗浄ノズルへの薬液の一定速度注入を数秒～10数秒間隔で、薬液種類の切り替え、超純水洗浄への切り替えなどは1秒程度の短時間で行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態例1に係る薬液定量注入装置の概念システム図である。

【図2】実施の形態例2に係る薬液定量注入装置の概念システム図である。

【図3】実施の形態例3に係る薬液定量注入装置の概念システム図である。

【図4】実施の形態例4における加減圧制御系を示す断面図である。

【図5】実施の形態例5における加減圧制御系を示す断面図である。

【図6】実施の形態例6における加減圧制御系を示す断面図である。

【図7】実施の形態例7に係る薬液定量注入装置の概念システム図である。

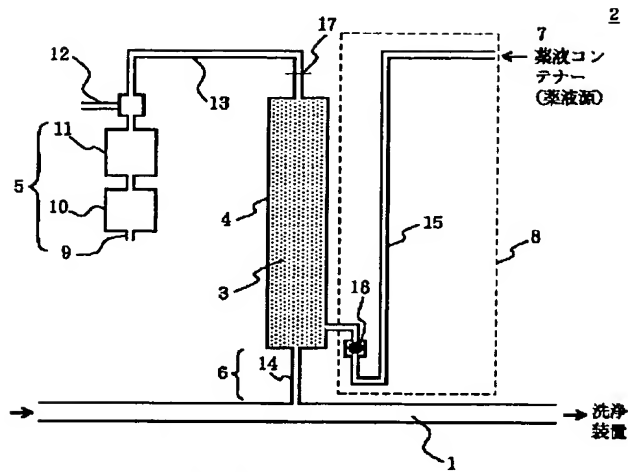
【符号の説明】

- 1 超純水流路、
- 2 薬液定量注入装置、
- 3 薬液、
- 4 薬液注入系、
- 5 加減圧制御系、
- 6 注入制御系、
- 7 薬液源、
- 8 薬液補充系、
- 9 ガス入り口、
- 10 レギュレーター、
- 11 圧力センサー、
- 12 圧力開放口
- 13 配管、
- 14 細管、
- 15 配管、
- 16 逆止弁、
- 17 液面センサー
- 21 隔膜室、
- 22 隔膜、
- 23 液抜き、
- 24 不活性液体室、
- 25 不活性液体、
- 26 配管、
- 31 ベローズポンプ、
- 32 ベローズ、
- 33 ピストンロッド、
- 34 液抜き口、
- 41 チューブポンプ、
- 42 チューブ、

4 3 回転体、
4 4 容器、

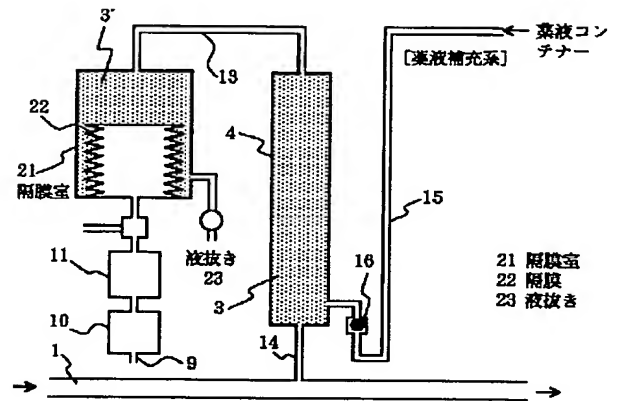
6 1 逆止弁。

【図 1】



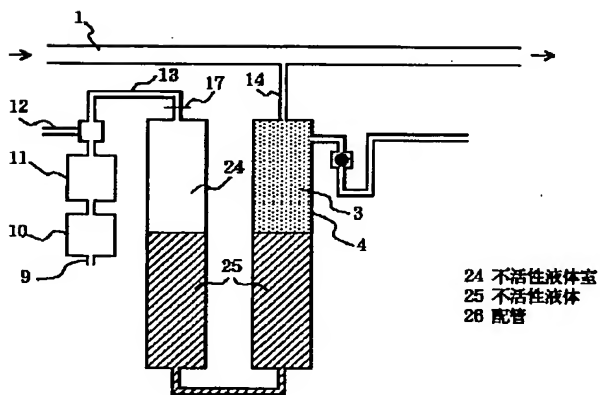
- | | |
|------------|------------|
| 1 超純水流路 | 9 ガス入口 |
| 2 薬液定量注入装置 | 10 レギュレーター |
| 3 薬液 | 11 圧力センサー |
| 4 薬液注入系 | 12 圧力開放口 |
| 5 加減圧制御系 | 13, 15 配管 |
| 6 注入制御系 | 14 細管 |
| 7 薬液源 | 16 逆止弁 |
| 8 薬液補充系 | 17 液面センサー |

【図 2】



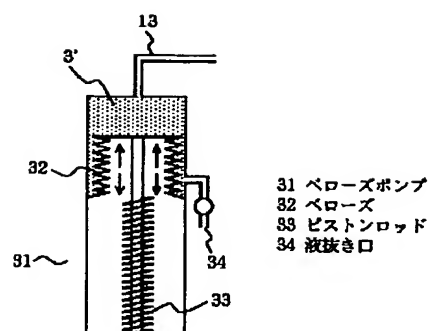
- 薬液コン
テナー
- [薬液補充系]
- 21 隔膜室
22 隔膜
23 液抜き

【図 3】



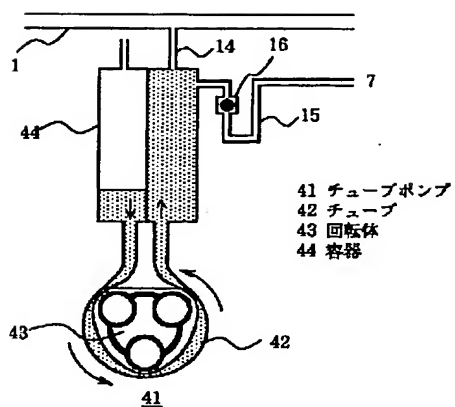
- 24 不活性液体室
25 不活性液体
26 配管

【図 4】

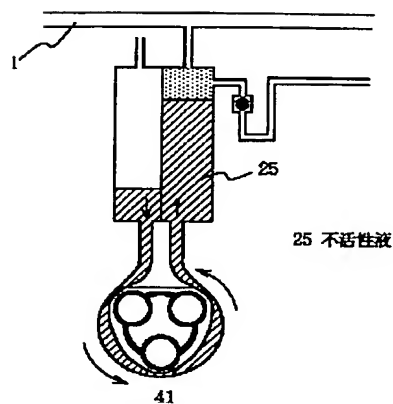


- 31 ペローズポンプ
32 ペローズ
33 ピストンロッド
34 液抜き口

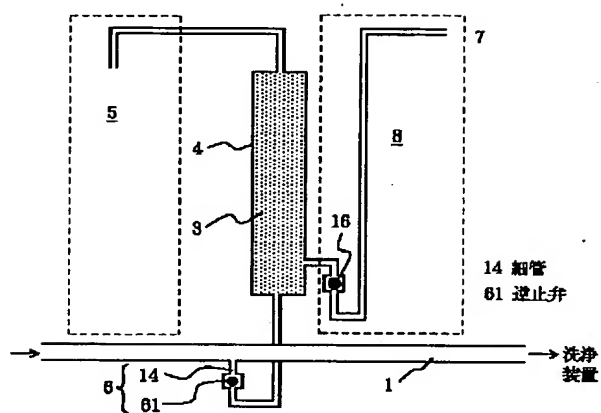
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 新田 雄久
東京都文京区本郷4丁目1番4号 株式会
社ウルトラクリーンテクノロジー開発研究
所内
(72)発明者 大見 忠弘
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2の1の17の
301

(72)発明者 池田 信一
大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号株
式会社フジキン内
(72)発明者 安本 直史
大阪府大阪市西区立売堀2丁目3番2号株
式会社フジキン内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.